

Studi Termodinamika Adsorpsi Pb(II) Menggunakan Adsorben Magnetik GO-Fe₃O₄ yang disintesis dari Kayu Kusambi (*Schleichera oleosa*)

Yantus A.B. Neolaka^a, Yosep Lawa^b, Johnson N. Naat^c, Yohana K. Nubatonis^d, Arsel A. Pau Riwu^e

^{a,b,c,d,e} Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Nusa Cendana Kupang, 85001, Kupang-Nusa Tenggara Timur, Indonesia, email: yantusneolaka@staf.undana.ac.id

Artikel Ini Telah Diseminarkan Pada Seminar Nasional Saintek Unimor 2019

Article Info

Article history:

Received 21 November 2019

Received in revised form 23 November 2019

Accepted 26 November 2019

DOI:

<https://doi.org/10.32938/slk.v2i2.858>

Keywords:

Termodinamika
adsorben magnetik
kayu kusambi.

Abstrak

Telah dilakukan studi mengenai adsorpsi Pb(II) menggunakan adsorben magnetik GO-Fe₃O₄ yang disintesis dari kayu kusambi (*Schleichera oleosa*) dalam system *batch*. Dua parameter adsorpsi yaitu inisial konsentrasi dan termodinamika adsorpsi dipelajari secara menyeluruh. Hasil penelitian menunjukkan bahwa inisial konsentrasi terbaik pada adsorpsi Pb(II) menggunakan adsorben magnetik GO-Fe₃O₄ dari kayu kusambi (*Schleichera oleosa*) berlangsung maksimum antara konsentrasi 10 mg/L sampai dengan 40 mg/L. Selain itu, Berdasarkan kajian termodinamika diketahui bahwa adsorpsi Pb(II) pada permukaan GO-Fe₃O₄ dari kayu kusambi (*Schleichera oleosa*) berlangsung secara fisisorpsi. Hasil penelitian ini menunjukan bahwa material magnetik GO-Fe₃O₄ dari kayu kusambi (*Schleichera oleosa*) dapat digunakan untuk mengasorpsi Pb(II) dari lingkungan perairan.

1. Pendahuluan

Timbal (Pb) merupakan salah satu logam berat paling beracun dengan tingkat dosis lethal (LD50) $\leq 29,96$ mg/g (Yuan *et al.*, 2014). Meningkatnya pemanfaatan timbal dalam bidang industri membutuhkan metode penanganan yang efektif terhadap keberadaannya sebagai kontaminan dalam lingkungan perairan. Pencemaran logam timbal dalam lingkungan akuatik secara langsung berdampak pada kehidupan biota air. Telah dilaporkan bahwa logam timbal terdeteksi pada ikan jenis *Phallocceros Caudimaculatus* dengan konsentrasi lethal (LC50) yaitu $9,70 \pm 0,29$ mg/L (Sanches *et al.*, 2017). Paparan timbal pada ikan tersebut menyebabkan peningkatan oksigen reaktif yang mengarah pada penghambatan aktivitas ATPase dan kerusakan DNA. Logam timbal juga telah terdeteksi pada tikus dengan tingkat dosis lethal (LD50) dalam bentuk timbal nitrat (Pb(NO₃)₂) yaitu $\leq 29,96$ mg/g (Yuan *et al.*, 2014). Hal tersebut mengindikasikan bahwa efek pada manusia dapat terjadi pada konsentrasi di bawah 29,96 mg/g. Oleh karena itu, dibutuhkan metode untuk mengontrol keberadaan logam timbal dalam lingkungan perairan. Metode seperti adsorpsi, koagulasi, pengendapan, pertukaran ion, filtrasi, osmosis balik dan lain-lain telah dilakukan untuk menyishkan atau mereduksi keberadaan logam timbal (Ngh & Fatinathan, 2010; Nharingo *et al.*, 2015; Zhou & Haynes, 2011). Diantara metode-metode tersebut adsorpsi merupakan metode yang paling luas digunakan karena design yang sederhana, selektivitasnya yang tinggi, kapasitas adsorpsinya yang besar, dan aksesibilitas untuk bermacam-macam alternatif adsorben. Beberapa adsorben seperti zeolit (Liu *et al.*, 2019), kitosan (Maity & Ray, 2018), karbon aktif (Macías-García, Corzo, Domínguez, Franco, & Naharro, 2017; Ravulapalli & Ravindhranath, 2018), *graphene* (Saeidi *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2018) dan *graphene oxide* (Tan *et al.*, 2016; White *et al.*, 2018) telah diimplementasikan untuk menghilangkan kontaminan logam berat dari lingkungan perairan. Material magnetik *graphene oxide* sebagai adsorben juga telah dilaporkan (Yoon *et al.*, 2016). Namun Hingga saat ini, pengembangan material nanokomposit *Graphene Oxide* Magnetik (GO-Fe₃O₄) masih sangat terbatas karena umumnya sintesis GO-Fe₃O₄ menggunakan bubuk *graphite* sintetik. Penggunaan bubuk *graphite* sintetik membutuhkan biaya yang sangat mahal. Oleh karena itu, perlu adanya pengembangan *low cost* adsorben berbasis bahan alam. Sebelumnya, dalam penelitian kami yang lain, kami telah berhasil mensintesis material magnetik GO-Fe₃O₄ dari kayu kusambi (*Schleichera oleosa*). Dalam paper ini akan kami laporkan mengenai studi termodinamika adsorpsi Pb(II) dari larutan berair menggunakan adsorben magnetik GO-Fe₃O₄ yang disintesis dari kayu kusambi (*Schleichera oleosa*). Optimasi konsentrasi awal Pb(II) juga akan kami laporkan.

2. Metode

Material dan instrumentasi

GO-Fe₃O₄ berbasis biomassa yang dipreparasi di laboratorium P.Kimia FKIP Undana, Pb(NO₃)₂ (merk), aquades (*water one*), reaktor *batch system*, dan *Atomic Adsorption Spectrofotometer* (AAS) (Shimadzu seri AA-7000).

Optimasi inisial konsentrasi sampel Pb(II)

Sebanyak 25 mL larutan Pb(II) pada pH 5 (pH optimum) dengan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40, dan 50 mg/L masing-masing dimasukkan ke dalam gelas kimia 50 mL dan ke dalam masing-masing gelas kimia ditambahkan 0,1 gram GO-Fe₃O₄. Adsorpsi dilakukan menggunakan sistem *batch* selama 45 menit pada temperatur 303 K, sambil dilakukan pengadukan. Selanjutnya, larutan dibiarkan selama 10 menit dan dilakukan penyaringan menggunakan

medan magnet eksternal. Filtrat yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometri serapan atom (SSA) untuk menentukan konsentrasi Pb(II) sisa (Ghasemabadi, Baghdadi, Safari, & Ghazban, 2018). Untuk tujuan analisis data, maka nilai kapasitas dan efisiensi adsorpsi (Neolaka *et al* 2018).

$$\text{Kapasitas adsorpsi} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(\text{konsentrasi terserap} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \text{Volume (L)})}{\text{Massa adsorben (g)}} \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{Efisiensi adsorpsi (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

Dimana C₀ adalah konsentrasi awal sebelum adsorpsi dan C_e adalah konsentrasi Pb(II) yang tertinggal dalam larutan sampel setelah proses adsorpsi berlangsung.

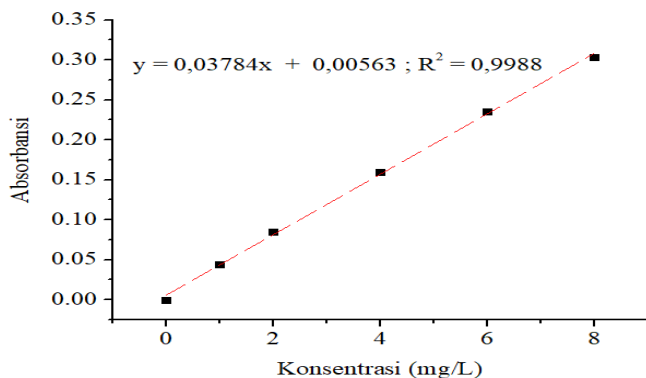
Penentuan termodinamika adsorpsi

Sebanyak 25 mL masing-masing larutan Pb(II) 10 mg/L pada pH 5 (pH optimum) dimasukkan ke dalam enam gelas beaker 50 mL berbeda. Kemudian ke dalam masing-masing gelas beaker ditambahkan 0,1 gram GO-Fe₃O₄ (massa optimum). Adsorpsi dilakukan selama 45 menit (waktu kontak optimum) sambil diaduk perlahan. Variasi temperatur yang digunakan yaitu 303, 313 dan 323 K (Lin, *et al* 2019). Selesai adsorpsi larutan dibiarkan selama 10 menit dan dilakukan penyaringan menggunakan medan magnet eksternal. Filtrat yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometri serapan atom (SSA) untuk menentukan konsentrasi Pb(II) sisa. Data yang diperoleh dari hasil analisis digunakan untuk membuat grafik hubungan antara kapasitas adsorpsi dengan temperatur. Temperatur yang memberikan kapasitas adsorpsi tertinggi digunakan sebagai temperatur optimum.

3. Hasil dan Pembahasan

1.1 Penentuan kurva standar adsorpsi Pb(II) menggunakan AAS

Kurva standar Pb(II) dibuat dengan memperhatikan linearitas hubungan antara variabel konsentrasi Pb(II) dengan variasi 0,0; 1; 2; 4; 6; dan 8 mg/L dengan absorbansinya. Tujuan pembuatan kurva standar ialah untuk digunakan dalam menentukan konsentrasi larutan Pb(II) yang tidak teradsorpsi (konsentrasi filtrat) pada permukaan adsorben magnetik GO-Fe₃O₄ setelah proses adsorpsi. Pengujian absorbansi tiap konsentrasi dilakukan dengan menggunakan instrument *Atomic Adsorption Spectroscopy*. Berdasarkan data absorbansi larutan standar yang diperoleh, selanjutnya diplotkan terhadap konsentrasi dan diperoleh kurva standar Pb(II) seperti pada Gambar 1.

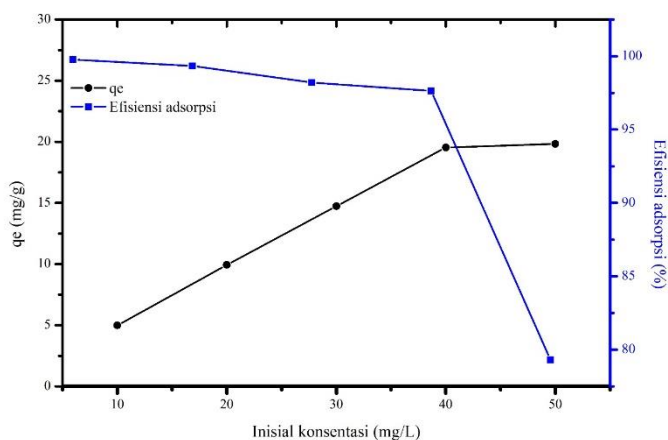


Gambar 1. Kurva standar larutan Pb(II)

Data hubungan kedua variabel menunjukkan persamaan linear: $y = 0,03784x + 0,00563$, dengan faktor korelasi R^2 sebesar 0,9988. Nilai koefisien korelasi yang mendekati 1 menunjukkan bahwa pada range konsentrasi yang dipakai terdapat hubungan yang linear antara absorbansi dengan konsentrasi atau telah mengikuti hukum Lambert Beer.

1.2 Optimasi konsentrasi awal Pb(II)

Performa optimasi adsorpsi ion Pb(II) menggunakan material nanokomposit magnetik GO-Fe₃O₄ dilakukan dari variasi konsentrasi awal 10, 20, 30, 40 hingga 50 mg/L. Optimasi dilakukan pada kondisi optimum yaitu temperatur 303 K, pH 5, massa adsorben 0,1 g dan waktu kontak 45 menit. Data hasil penelitian dan analisis yang ditunjukkan oleh kurva pada Gambar 2 memperlihatkan kapasitas adsorpsi Pb(II) pada permukaan GO-Fe₃O₄ cenderung meningkat seiring naiknya konsentrasi sampel Pb(II) pada proses adsorpsi menggunakan larutan sampel 10 mg/L – 40 mg/L, dengan nilai kapasitas adsorpsi pada kondisi kesetimbangan pada penggunaan larutan sampel 40 mg/L adalah sebesar 4.527 mg/g dengan efisiensi adsorpsi sebesar 97,63%. Setelah penggunaan larutan sampel awal sebesar 40 mg/L kapasitas adsorpsi Pb(II) pada permukaan GO-Fe₃O₄ cenderung konstan seiring peningkatan konsentrasi awal Pb(II). Hal ini dikarenakan peningkatan jumlah ion Pb(II) pada kondisi jumlah ketersediaan sisi aktif adsorben yang konstan, sehingga banyak ion logam berat yang kembali kedalam larutan. Fenomena ini juga sesuai dengan beberapa laporan sebelumnya tentang pengaruh konsentrasi awal ion Pb(II) terhadap persen penyisihan logam (Moyo *et al* 2013).



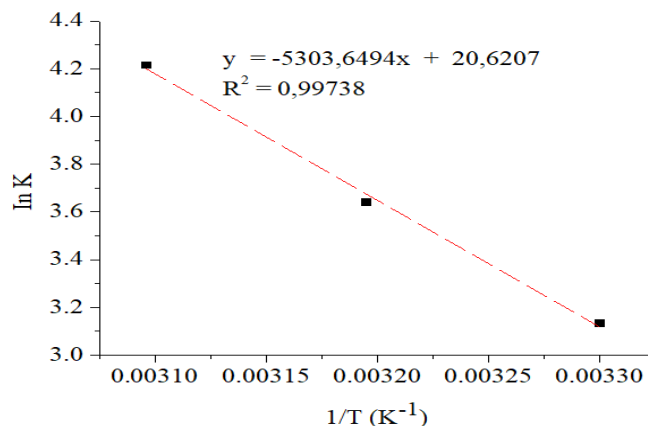
Gambar 2. Inisial konsentrasi vs qeq dan Efisiensi adsorpsi

1.3 Penentuan termodinamika adsorpsi

Parameter termodinamika yang diperlukan untuk menyediakan informasi berkaitan dengan arah dan perubahan energi internal yang terjadi dalam proses adsorpsi Pb(II) dengan adsorbent nanokomposit magnetik diantaranya ialah perubahan entalpi (ΔH°), perubahan entropi (ΔS°) dan perubahan energi bebas gibbs (ΔG°). Parameter termodinamika adsorpsi dihitung berdasarkan nilai konstanta kesetimbangan termodinamika adsorpsi (K_d) yang diperoleh pada tiap variasi temperatur. Nilai $\ln K_d$ selanjutnya diplotkan terhadap $1/T$ mengikuti bentuk linear persamaan van't Hoff sesuai persamaan (3) (Neolaka *et al* 2019) sehingga diperoleh kurva seperti pada Gambar 3.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3)$$

Dengan plot $\ln K_d$ Vs $1/T$, dimana T merupakan suhu larutan (K), K_d adalah konstanta kesetimbangan termodinamika ($K_d = q_e/C_e$) yang bergantung pada konsentrasi ion logam dan suhu, serta R adalah tetapan gas ideal (8.314 J/mol K).



Gambar 3. Kurva Van't Hoff pada material Nanokomposit magnetik GO-Fe₃O₄

Kurva hubungan $1/T$ versus $\ln K$ pada Gambar 3 memperlihatkan linearitas yang tinggi dari data terhadap bentuk linear persamaan van't Hoff ($R^2 = 0,997$). Berdasarkan persamaan regresi pada kurva, maka parameter-parameter termodinamika dapat dihitung. Nilai perubahan entalpi (ΔH°) dan entropi (ΔS°) adsorpsi dihitung dengan menggunakan masing-masing nilai slope dan intersep dari kurva pada gambar 2, sementara nilai ΔG° di peroleh menggunakan persamaan 4 (Neolaka *et al*, 2019).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

Berdasarkan hasil perhitungan, maka diperoleh nilai ketiga parameter termodinamika yang dirangkum dalam Tabel 1.

Tabel 1. Parameter-parameter termodinamika adsorpsi

Persamaan	ΔH°	ΔS°	ΔG°
$y = -5303,6494x + 20,6207$	44,09 kJ/mol	0,17 kJ/mol	-7,85 kJ/mol

Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa energi yang dibebaskan selama proses adsorpsi ion Pb(II) sangat bergantung pada tipe interaksinya adsorben nanokomposit GO-Fe₃O₄. Nilai parameter entalpi (ΔH°) bertanda positif yang dinyatakan dalam Tabel 1 menunjukan bahwa proses adsorpsi Pb(II) terjadi secara endotermis dimana kapasitas adsorpsi pada konsentrasi awal yang sama meningkat seiring dengan kenaikan suhu. Selain itu, nilai $\Delta H^\circ < 20$ kJ/mol mengindikasikan bahwa proses adsorpsi Pb(II) terjadi secara fisik (*physisorption*). Nilai entropi (ΔS°) yang kecil menunjukkan bahwa persebaran ion-ion Pb(II) pada permukaan adsorben GO-Fe₃O₄ sangat teratur dengan nilai entropi yang sangat kecil yaitu 0,17 kJ/mol. Secara umum, jenis adsorpsi dapat diklasifikasi berdasarkan nilai entalpi dan energi bebas gibbs. Dimana, nilai ΔG° untuk adsorpsi fisika yaitu pada rentang -20 sampai 0 kJ/mol. Sementara itu, adsorpsi kimia terjadi pada rentang -80 sampai -400 kJ/mol (Konicki, Aleksandrak, & Mijowska, 2017). Dalam penelitian ini, nilai ΔH° dan ΔG° berada pada rentang untuk adsorpsi fisika.

Karena adsorpsi Pb(II) berlangsung secara fisisorpsi maka dapat diduga bahwa, Pb(II) teradsorpsi pada permukaan GO-Fe₃O₄ terjadi dengan ikatan yang lemah. Adsorpsi ini terjadi bila gaya intramolekul lebih besar dari gaya tarik antar molekul atau adanya gaya tarik menarik yang relatif rendah antara adsorbat dengan permukaan adsorben, gaya ini disebut gaya van der Waals. Adsorpsi Pb(II) ini berlangsung cepat, dan dapat membentuk lapisan jamak (*multilayer*) serta dapat bereaksi balik (*reversible*), sehingga Pb(II) yang teradsorpsi mudah dilepaskan kembali dengan cara menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut. Hal ini terlihat dari adsorpsi Pb(II) yang berlangsung pada temperatur yang ruangan dengan jumlah Pb(II) yang teradsorpsi semakin kecil dengan naiknya suhu. Dari hasil ini dapat dilihat bahwa jenis adsorben ini ini cocok untuk diaplikasikan pada proses adsorpsi karena adsorben tersebut dapat diregenerasi. Hal ini dikarenakan Pb(II) yang teradsorpsi tidak larut dalam adsorben tapi hanya sampai permukaan saja, karena Pb(II) tidak terikat kuat pada permukaan adsorben sehingga Pb(II) dapat bergerak dari satu bagian permukaan ke bagian permukaan lainnya sehingga dapat dengan mudah dilepaskan dari matriks adsorben setelah digunakan.

4. Simpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi awal Pb(II) yang dapat diadsorpsi oleh GO-Fe₃O₄ dari kayu kusambi adalah sebesar 40 mg/L dengan kapasitas adsorpsi sebesar 4.527 mg/g. Berdasarkan kajian termodinamika diketahui bahwa adsorpsi Pb(II) pada permukaan GO-Fe₃O₄ dari kayu kusambi berlangsung spontan melalui mekanisme fisisorpsi.

Ucapan Terima Kasih

Penulis utama mengucapkan terima kasih atas kepada Ditjen Penguatan Riset dan Pengembangan

Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi atas pemberian Hibah Penelitian Dasar.

Pustaka

- Ghasemabadi, S. M., Baghdadi, M., Safari, E., & Ghazban, F. 2018. Investigation of continuous adsorption of Pb(II), As(III), Cd(II), and Cr(VI) using a mixture of magnetic graphite oxide and sand as a medium in a fixed-bed column. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4): 4840–4849.
- Konicki, W., Aleksandrak, M., & Mijowska, E. 2017. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. *Chemical Engineering Research and Design*, 123: 35–49.
- Lin, Z., Weng, X., Ma, L., Sarkar, B., & Chen, Z. 2019. Mechanistic insights into Pb(II) removal from aqueous solution by green reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 550(II): 1–9.
- Liu, Y., Wang, G., Wang, L., Li, X., Luo, Q., & Na, P. 2019. Zeolite P synthesis based on fly ash and its removal of Cu(II) and Ni(II) ions. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(II): 341–38.
- Macías-García, A., Corzo, M. G., Domínguez, M. A., Franco, M. A., & Naharro, J. M. 2017. Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu (II) ions within thermally and chemically modified activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 328(II): 46–55.
- Maity, J., & Ray, S. K. 2018. Chitosan based nano composite adsorbent-Synthesis, characterization and application for adsorption of binary mixtures of Pb(II) and Cd(II) from water. *Carbohydrate Polymers*, 182: 159–171.
- Moyo, M., Chikazaza, L., Nyamunda, B. C., & Guyo, U. 2013. Adsorption Batch Studies on the Removal of Pb(II) Using Maize Tassel Based Activated Carbon. *Journal of Chemistry*, 2013:1-8.
- Neolaka, Y.A.B., Supriyanto, G., & Kusuma, H. S. 2018. Adsorption performance of Cr(VI)-imprinted poly(4-VP-co-MMA) supported on activated Indonesia (Ende-Flores) natural zeolite structure for Cr(VI) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2): 3436-3443.
- Neolaka, Yantus A.B., Supriyanto, G., & Kusuma, H. S. 2019. Synthesis and characterization of natural zeolite with ordered ion imprinted polymer structures (IIP@AFINZ) for selective Cr(VI) adsorption from aqueous solution. *Moroccan Journal of Chemistry*, 7(1): 194–210.
- Ngah, W. S. W., & Fatinathan, S. 2010. Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies. *Journal of Environmental Sciences*, 22(3): 338–346.
- Nharingo, T., Zivurawa, M. T., & Guyo, U. 2015. Exploring the use of cactus *Opuntia ficus indica* in the biocoagulation–flocculation of Pb(II) ions from wastewaters. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(12): 3791–3802.
- Ravulapalli, S., & Ravindhranath, K. 2018. Removal of lead (II) from wastewater using active carbon of *Caryota urens* seeds and its embedded calcium alginate beads as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4): 4298–4309.
- Saeidi, N., Parvini, M., & Niavarani, Z. 2015. High surface area and mesoporous graphene/activated carbon composite for adsorption of Pb(II) from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4): 2697–2706.
- Sanches Filho, P. J., Caldas, J. S., da Rosa, N. N., & Pereira, F. O. P. 2017. Toxicity test and Cd, Cr, Pb and Zn bioaccumulation in *Phalloceros caudimaculatus*. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(3): 206–211.
- Tan, P., Hu, Y., & Bi, Q. (2016). Competitive adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from an aqueous solution on graphene oxide membranes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509: 56–64.
- White, R. L., White, C. M., Turgut, H., Massoud, A., & Tian, Z. R. 2018. Comparative studies on copper adsorption by graphene oxide and functionalized graphene oxide nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 85: 18–28.
- Yoon, Y., Park, W. K., Hwang, T. M., Yoon, D. H., Yang, W. S., & Kang, J. W. 2016. Comparative evaluation of magnetite-graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As(III) and As(V) removal. *Journal of Hazardous Materials*, 304: 196–204.
- Yu, M., Jang, M., Kim, D.-H., Son, A., Yoon, Y., Her, N., Snyder, S. 2018. Aqueous removal of inorganic and organic contaminants by graphene-based nanoadsorbents: A review. *Chemosphere*, 212: 1104–1124.
- Yuan, G., Dai, S., Yin, Z., Lu, H., Jia, R., Xu, J., Zhao, X. 2014. Toxicological assessment of combined lead and cadmium: Acute and sub-chronic toxicity study in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 65: 260–268.
- Zhou, Y.-F., & Haynes, R. J. 2011. Removal of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions using alum-derived water treatment sludge. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215(1–4): 631–643.